

8. W2099-01

MOLDED PRODUCT OF HYDROUS ZIRCONIUM OXIDE COMPOSITE HYDROPHILIC POLYMER, ITS MANUFACTURING METHOD AND ITS USES

Patent number: JP2002038038
Publication date: 2002-02-06
Inventor: ISHIMURA DAISUKE; SAKATA SUSUMU; MORIMOTO
YASUO; SAITO HIDENAO; INOUE HIROSHI; NANAUMI
TAKUMI
Applicant: RENGO CO LTD; ORGANO KK
Classification:
- international: *B01J20/06; B01J20/24; B01J20/28; B01J20/32;
C01G25/00; C02F1/28; C08J3/00; C08J7/02; C08J9/18;
C08K3/22; C08L101/14; B01J20/06; B01J20/22;
B01J20/28; B01J20/30; C01G25/00; C02F1/28;
C08J3/00; C08J7/00; C08J9/00; C08K3/00;
C08L101/00; (IPC1-7): C08L101/14; B01J20/06;
B01J20/24; B01J20/28; B01J20/32; C01G25/00;
C02F1/28; C08J3/00; C08J7/02; C08J9/18; C08K3/22*
- european:
Application number: JP20000229766 20000728
Priority number(s): JP20000229766 20000728

Report a data error here

Abstract of JP2002038038

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a molded product of a hydrous zirconium oxide composite hydrophilic polymer capable of efficiently removing boron and/or fluorine by adsorption from a boron- and/or fluorine-containing aqueous solution. **SOLUTION:** The molded product of a hydrous zirconium oxide composite hydrophilic polymer is composed of a hydrophilic polymer and contains a hydrous zirconium oxide.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2002-38038
(P2002-38038A)

(43) 公開日 平成14年2月6日(2002.2.6)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マコード*(参考)
C 0 8 L 101/14		C 0 8 L 101/14	4 D 0 2 4
B 0 1 J 20/06		B 0 1 J 20/06	A 4 F 0 7 0
20/24		20/24	B 4 F 0 7 3
20/28		20/28	A 4 F 0 7 4
20/32		20/32	Z 4 G 0 4 8
審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 9 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2000-229766(P2000-229766)

(22) 出願日 平成12年7月28日(2000.7.28)

(71) 出願人 000115980

レンゴー株式会社

大阪府大阪市福島区大開4丁目1番186号

(71) 出願人 000004400

オルガノ株式会社

東京都江東区新砂1丁目2番8号

(72) 発明者 石村 大輔

福井県坂井郡金津町自由ヶ丘1丁目8番10

号 レンゴー株式会社福井研究所内

(74) 代理人 100080791

弁理士 高島 一

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 含水酸化ジルコニウム複合親水性高分子成形体、その製造方法およびその用途

(57) 【要約】

【課題】 ホウ素および/またはフッ素含有水溶液から、ホウ素および/またはフッ素を効率的に吸着除去可能な含水酸化ジルコニウム複合親水性高分子成形体を提供すること。

【解決手段】 親水性高分子よりなる成形体であって、含水酸化ジルコニウムを含有することを特徴とする含水酸化ジルコニウム複合親水性高分子成形体。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 親水性高分子よりなる成形体であって、含水酸化ジルコニウムを含有することを特徴とする含水酸化ジルコニウム複合親水性高分子成形体。

【請求項 2】 親水性高分子がセルロースである請求項 1 記載の含水酸化ジルコニウム複合親水性高分子成形体。

【請求項 3】 平均粒径が 50～1,500 μm の粒子である請求項 1 または 2 記載の含水酸化ジルコニウム複合親水性高分子成形体。

【請求項 4】 多孔質である請求項 1～3 のいずれかに記載の含水酸化ジルコニウム複合親水性高分子成形体。

【請求項 5】 含水酸化ジルコニウムをジルコニウム換算値として 3～65 重量%含有する請求項 1～4 のいずれかに記載の含水酸化ジルコニウム複合親水性高分子成形体。

【請求項 6】 親水性高分子よりなる成形体に、ジルコニウム化合物の水溶液、またはアルカリのどちらか一方を含浸させ、次いで他方を含浸させることを特徴とする請求項 1 記載の含水酸化ジルコニウム複合親水性高分子成形体の製造方法。

【請求項 7】 請求項 1～5 のいずれかに記載の含水酸化ジルコニウム複合親水性高分子成形体よりなる吸着剤。

【請求項 8】 請求項 7 記載の吸着剤を用いる水中のホウ素および/またはフッ素の吸着処理方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、水中のホウ素およびフッ素の吸着剤として使用可能な含水酸化ジルコニウム複合親水性高分子成形体、その製造方法およびその用途に関する。

【0002】

【従来の技術】最近、公共用水域および地下水の水質汚濁に係る人の健康の保護に関する環境基準項目として、ホウ素およびフッ素が追加された。

【0003】ホウ素は、植物の育成にとって必須の元素であるが、過剰に存在すると植物の成長に悪影響を及ぼすことがわかってきている。さらに、人体に対しても、必ずしも明確でないが、低濃度でさえも継続摂取した場合に生殖機能の低下等の健康障害を引き起す可能性が指摘されており、このため既に国内でも条例により 1～2 mg/l 以下という厳しい排水中許容濃度を制定しているところもある。

【0004】ホウ素は、医薬品、化粧品原料、ガラス、陶器等の製造に使用され、これらの製造工程から排出される排水、ごみ焼却場洗煙排水、地熱発電排水等に含有される場合がある。また、ホウ素は自然界にも広く分布しており、海水や火山地帯の地下水、温泉水等にも含まれることがある。

【0005】ホウ素含有排水を処理する方法としては、硫酸アルミニウムや消石灰等により不溶性沈殿として除去する方法、ホウ素選択性キレート樹脂等の吸着剤により吸着させる方法、逆浸透膜により処理する方法等が知られている。しかしながら、これらの方法はいずれも問題点がある。

【0006】例えば、不溶性沈殿物として除去する方法では、ホウ素除去効率が悪く、ホウ素濃度を低く抑えるためには凝集剤添加量を増加させる必要があり、大量のスラッジが発生する問題がある。

【0007】また、ホウ素選択性キレート樹脂（ローム・アンド・ハース社製アンバーライト IRA-743、三菱化学社製ダイヤイオン CRB02等）では、担体がポリスチレン等の疎水性であるため、溶存しているホウ素は担体内部まで拡散しにくく、吸着容量が小さい、吸着速度が遅い等の問題点がある。また、担体が合成樹脂であるため、昨今の環境問題から使用後の廃棄が困難である。

【0008】さらに、逆浸透膜ではホウ素化合物に対する除去率が低いため、排水規制値以下にするためには多段の装置を必要とし、イニシャルコストが過大になる等の問題がある。

【0009】その他の方法としては、例えば、希土類元素の含水酸化物を親水性高分子材料に含有させたホウ素吸着剤（特公平 3-22238 号公報、特公昭 63-24431 号公報等）が知られている。しかし、希土類元素の含水酸化物を親水性高分子材料に含有させたホウ素吸着剤は、希土類元素の含水酸化物がホウ素に対する特異性が低いため、ホウ素を効率的に除去することができない。

【0010】また、ジルコニウム化合物からなるホウ素固定剤（特開平 10-277563 号公報）が知られている。しかし、これらは不溶性沈殿を生成させ、次いで、それを固液分離しているため、バッチ式の処理となり、大量のスラッジの発生が避けられない。

【0011】一方、フッ素は、人体が過剰に摂取すると、斑状歯、骨硬化症、骨軟化症、甲状腺腫等の慢性フッ素中毒症を引き起こすことが知られている。

【0012】フッ素は、主にフロンガス、めっき前処理剤、自動車や半導体工場等での洗浄剤やエッチング剤等として利用されている。また、天然の土壌、水、空気等にも存在している。

【0013】フッ素含有排水を処理する方法としては、不溶性沈殿物を形成する方法（カルシウム添加法やフルオロアパタイト生成法）や吸着剤を用いた処理等がある。

【0014】しかしながら、不溶性沈殿物を形成させる方法において、例えば、カルシウム添加法は、フッ素含有排水にカルシウム（消石灰や塩カル等の塩）を添加し、難溶性のフッ化カルシウムを生成させて除去する方法であるが、フッ化カルシウムの溶解度は 25℃で 16 mg

／1程度と比較的高いため、それ以下の濃度に低減することは不可能である。また、より難溶性のフルオロアバタイトを生成する方法では、フッ素を十分に除去できる反面、バッチ処理のため装置が巨大化する等の問題点がある。

【0015】また、フッ素の吸着剤としては、強塩基性アニオン交換樹脂、活性アルミナ、酸化セリウムからなるフッ素吸着樹脂等が知られている（特開平5-92187号公報、特開平5-115777号公報、特開平10-113672号公報、用水と廃水、Vol. 41, No. 10, 46～52（1999）等）。しかしながら、強塩基性アニオン交換樹脂を用いる場合、共存イオンによりフッ化物イオンの除去効率が著しく低下する問題があり、また活性アルミナを用いる場合には強塩基性アニオン交換樹脂より選択性が優れる反面、酸性域で一部溶解することや、リン酸の存在で除去効率が低下すること等の問題がある（用水と廃水、Vol. 41, No. 10, 46～52（1999））。

【0016】ところで、含水酸化ジルコニウムは、ホウ素およびフッ素に対して高い親和性を有することが知られており、これらを含む排水の処理への応用が検討されている。

【0017】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記従来技術の問題点を解決することを目的としたものであって、ホウ素および／またはフッ素含有水溶液から、ホウ素および／またはフッ素を効率的に吸着除去可能な含水酸化ジルコニウム複合親水性高分子成形体およびそれを用いたホウ素および／またはフッ素の吸着処理方法を提供するものである。

【0018】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記目的を達成するため、鋭意研究した結果、含水酸化ジルコニウムを親水性高分子よりなる成形体に含有させることで上記課題を解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0019】すなわち、本発明は以下の通りである。

〔1〕 親水性高分子よりなる成形体であって、含水酸化ジルコニウムを含有することを特徴とする含水酸化ジルコニウム複合親水性高分子成形体。

〔2〕 親水性高分子がセルロースである上記〔1〕の含水酸化ジルコニウム複合親水性高分子成形体。

〔3〕 平均粒径が50～1,500 μ mの粒子である上記〔1〕または〔2〕の含水酸化ジルコニウム複合親水性高分子成形体。

〔4〕 多孔質である上記〔1〕～〔3〕のいずれかの含水酸化ジルコニウム複合親水性高分子成形体。

〔5〕 含水酸化ジルコニウムをジルコニウム換算値として3～65重量%含有する上記〔1〕～〔4〕のいずれかの含水酸化ジルコニウム複合親水性高分子成形体。

〔6〕 親水性高分子よりなる成形体に、ジルコニウム化合物の水溶液、またはアルカリのどちらか一方を含浸させ、次いで他方を含浸させることを特徴とする上記

〔1〕の含水酸化ジルコニウム複合親水性高分子成形体の製造方法。

〔7〕 上記〔1〕～〔5〕のいずれかの含水酸化ジルコニウム複合親水性高分子成形体よりなる吸着剤。

〔8〕 上記〔7〕の吸着剤を用いる水中のホウ素および／またはフッ素の吸着処理方法。

【0020】

【発明の実施の形態】本発明の含水酸化ジルコニウム複合親水性高分子成形体（以下、複合成形体という）は、親水性高分子よりなる成形体（以下、親水性高分子成形体という。）に含水酸化ジルコニウムを含有させたものであって、特に水中に存在するホウ素およびフッ素を効率的に吸着することができるものである。

【0021】上記複合成形体における含水酸化ジルコニウムとしては、後記製造方法によって親水性高分子成形体において形成されるものであれば特に限定されないが、例えば、一般式 $ZrO_2 \cdot nH_2O$ （式中、nは0.5～5の正数を示す）で表すことができるものが挙げられる。なかでも、吸着容量の点から、nは1以上が好ましい。なお、含水酸化ジルコニウムは、水分を失うに従って吸着容量が減少する傾向があるので、水分を失わせることなく使用することが好ましい。実際、含水酸化ジルコニウムは無水状態、すなわち、酸化ジルコニウム（無水）となると、その吸着能力はほとんど失われる。

【0022】上記複合成形体における含水酸化ジルコニウムの含有率は、特に限定されないが、吸着容量、除去速度および物理的安定性等の点から、通常3～65重量%であり、好ましくは10～60重量%である。なお、ここでいう含水酸化ジルコニウムの含有率は、ジルコニウムに換算して得られる値、すなわち、ジルコニウム換算値である。

【0023】上記複合成形体における親水性高分子成形体は、親水性高分子より形成されるものであれば特に限定されない。当該親水性高分子成形体を形成する親水性高分子としては、水に対して膨潤するものであれば特に制限はなく、例えば、天然セルロース（パルプ、ケナフ、木綿、麻等）、再生セルロース（セロハン、レーヨン、セルロース粒子、セルローススポンジ等）、バクテリアセルロース、およびセルロースを化学修飾したエチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、メチルセルロース、エチルヒドロキシエチルセルロースおよびカルボキシメチルセルロース等のセルロース誘導体、さらには絹、羊毛、ポリビニルアルコール、架橋型ポリビニルアルコール、キチン、キトサン、エチレン酢酸ビニルポリマー、ポリビニルアセタール（ポリビニルホルマール、ポリビニルブチラール等）等の天然または人工の親水性高分子、ポリ

アクリルアミド等の高吸水性高分子ゲル、コラーゲン等が挙げられる。好ましくは、生分解性を有し、使用後の廃棄や焼却が容易になる点から、セルロースが挙げられ、特に好ましくは実際の使用形態、価格および取り扱い易さの点から、再生セルロースが挙げられる。また、これらは2種以上を併用してもよい。

【0024】上記親水性高分子成形体の形状は、特に限定されず、上記複合成形体の用途に応じて適宜設定することができるが、例えば、粒子、立方体、シート等が挙げられる。なかでも、上記複合成形体を水処理分野において吸着剤として使用する場合には、カラム等に充填して通水する際の圧力損失、取り扱い易さ等の点から、粒子が好ましく、特に球状粒子（真球状のみならず、楕円球状であってもよい）が好ましい。

【0025】上記粒子（特に球状粒子）の平均粒径は、50～1,500 μ mが好ましく、特に200～1,000 μ mが好ましい。平均粒径が50 μ mより小さければ、カラムやタンクなどへ充填した際に圧力損失が大き*

$$R_{(D_p)} = 100 \cdot \exp(-b D_p^n) \quad (1)$$

【0028】（式中、 $R_{(D_p)}$ ：積算ふるい上重量％、 D_p ：粒径、 b ：定数である）より求められ、 n の値が大きいくほど、粒径分布範囲は狭くなる。

【0029】また、上記親水性高分子成形体は、含水酸化ジルコニウムの含有率が増大すること、吸着対象物質（特に、ホウ素およびフッ素）の拡散が容易になること等から、多孔質であることが好ましい。

【0030】上記親水性高分子成形体が多孔質である場合、その空隙率は50％以上が好ましい。空隙率が50％

$$\text{空隙率 (\%)} = \left\{ 1 - \frac{(\text{担体量} / \text{担体真比重})}{\text{担体体積}} \right\} \times 100 \quad (2)$$

【0032】なお、ここでは、親水性高分子成形体が再生セルロースの場合、その真比重として一般的にビスコースレーヨンの比重として知られている値である1.52（「木材化学（上）」、共立出版、1968年）を用いて計算する。

【0033】上記親水性高分子成形体の好ましい具体例としては、セルロース球状粒子が挙げられる。なかでも、特開平10-182842号公報に記載される方法により製造されるものが挙げられる。以下、セルロース球状粒子の製造方法を説明する。

【0034】セルロース球状粒子の製造方法としては、例えば、セルロース繊維を造粒する方法、セルロースまたはセルロース誘導体の溶液（以下、セルロース溶液という。）を液滴状にし、凝固、再生する方法等が挙げられる。

【0035】上記セルロース溶液としては、工業的に広く用いられているビスコース、セルロース銅アンモニア溶液、セルロースカルバメート溶液等のアルカリ型セル

* くなり、また、平均粒径が1,500 μ mより大きければ、表面積が小さくなり、処理効率が低下するので望ましくない。なお、ここでいう平均粒径とは、該粒子を球とみなして、レーザー光による回折の散乱光強度の角度分布から求めた球相当径のモード径（最頻度粒子径）を意味する。

【0026】上記粒子（特に球状粒子）のなかでも、ロージーンラムラーの分布関数の指数が3以上（好ましくは4以上）の均一な粒度分布であるものが好ましい。すなわち、該粒子において、上記の平均粒径の範囲にある粒子が均一に存在しているものが好ましい。このような粒子であれば、カラムやタンクなどへ充填した際、小径粒子が粒子間隙を塞がないので、十分な流量が得られる。なお、ここでいう粒子のロージーンラムラー（Rosin-Rammler）の分布関数の指数 n は、下式（1）

$$【0027】$$

$$【数1】$$

※ %未満では含水酸化ジルコニウムの含有率、吸着対象物質（特に、ホウ素およびフッ素）との接触頻度が不十分となり、十分な吸着性能が得られない可能性がある。なお、ここでいう空隙率は、担体の単位体積あたりの担体自体が占有する体積以外の空間部分の割合をいい、下式（2）から算出されるものである。

$$【0031】$$

$$【数2】$$

ロース溶液の他、有機溶媒等の各種溶媒にセルロースまたはセルロース誘導体を溶解したものが挙げられる。好ましくは大量に製造され、安価であるなどの理由から、セロハン製造用のビスコースが挙げられる。

【0036】アルカリ型セルロース溶液としてビスコースを用いる場合のセルロース濃度は、特に制限されないが、好ましくは3～15重量％である。セルロース濃度が、3重量％未満であると、得られた粒子の強度が弱くなり、15重量％を越えると、溶液の粘度が著しく増加し、取り扱いが困難になる。また、アルカリ濃度は特に制限されないが、好ましくは水酸化ナトリウム換算で2～15重量％、より好ましくは5～13重量％である。また、このビスコースの塩化アンモニウム価は、3～12が好ましく、4～9がより好ましい。

【0037】アルカリ型セルロース溶液は、例えば、特開平10-182842号公報に記載されているように、高速で回転する回転容器に供給し、この回転容器に形成した直径0.1～5.0mmの孔径の吐出孔から、

遠心加速度10~1,000Gの遠心力で飛散させて液滴を形成し、この液滴を0.1~4N、好ましくは0.5~2Nの塩酸、硫酸、リン酸などの無機酸、酢酸、安息香酸などの有機酸などの酸性溶液中で凝固して、再生させることで、セルロース球状粒子を得ることができる。この場合、上記ローゼンラマーの分布関数の指数を3以上にすることができると好ましい。

【0038】また、上記アルカリ型セルロース溶液を加圧してノズルより押し出し、液滴状態で酸性凝固再生浴（0.5~2Nの酸性溶液）上に落下させて、凝固して、再生させることで、セルロース球状粒子を得ることができる。

【0039】さらに、セルロース球状粒子を多孔質とするには、例えば、特開平3-231942号公報に記載されるように、炭酸カルシウム等の多孔化剤を予め上記アルカリ型セルロース溶液に混合しておけばよい。

【0040】本発明の複合成形体は、上記のようにして得られる親水性高分子成形体上に記含水酸化ジルコニウムが含有されているものである。ここでいう含有とは、上記含水酸化ジルコニウムが親水性高分子成形体に物理的、化学的に保持されている状態をいう。具体的には、含水酸化ジルコニウムが、当該親水性高分子成形体の表面および内部を問わず、親水性高分子成形体の実体内（すなわち、親水性高分子成形体を構成している高分子物質の内部）、あるいは親水性高分子の繊維間隙や、内孔（特に親水性高分子成形体が多孔質である場合）等に保持されている状態をいう。

【0041】上記複合成形体には、必要に応じて上記含水酸化ジルコニウム以外の吸着物質が含有されていてもよい。例えば、希土類元素（Y、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu）、Ti、Mn、Fe、Sc、Sb、Nb等の含水酸化物、ケイソウ土、ベントナイト、カオリン、ゼオライト、活性アルミナ、シリカゲル、活性炭、およびマグネシア-アルミナ系、チタニア-シリカ系の複合材料等が挙げられる。当該吸着物質は、通常、複合成形体全体の5重量%~85重量%、好ましくは20重量%~80重量%含有される。

【0042】また、上記複合成形体は、必要に応じて、吸着物質以外の添加物を含有していてもよく、また架橋や置換基導入等の化学修飾が行われていてもよい。

【0043】本発明の複合成形体は、親水性高分子成形体に、ジルコニウム化合物の水溶液、またはアルカリのどちらか一方を含浸させ、次いで他方を含浸させる方法（二液含浸法）により製造することができる。すなわち、親水性高分子成形体において含水酸化ジルコニウムを形成させることによって製造することができる。

【0044】上記製造方法において、含浸させる溶液の順序は特に限定されず、先にジルコニウム化合物の水溶液を含浸させて、次いでアルカリを含浸させてもよく、

また、先にアルカリを含浸させて、次いでジルコニウム化合物の水溶液を含浸させてもよい。ジルコニウム化合物の水溶液の特性等に応じて適宜順序を決定すればよい。例えば、ジルコニウム化合物がオキシ塩化ジルコニウム八水和物等の場合には、その水溶液の粘度が高いため、先にジルコニウム化合物の水溶液を含浸させ、親水性高分子の内部まで十分に浸透させてから、次いでアルカリを含浸させることが好ましい。

【0045】上記ジルコニウム化合物としては、二液含浸法によって含水酸化ジルコニウムを形成することができるものであれば特に限定されないが、例えば、ジルコニウムのハロゲン化物（例えば、 $ZrCl_4$ 、 $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ 等）、硝酸塩（例えば、 $Zr(NO_3)_4 \cdot 5H_2O$ 、 $ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ 等）、硫酸塩（例えば、 $Zr(SO_4)_3 \cdot 4H_2O$ 、 $ZrO(SO_4)$ 等）、炭酸塩（例えば、 $ZrO(CO_3)$ 等）、アンモニウム塩（例えば、 $(NH_4)_2ZrO(CO_3)_2$ 等）、酢酸塩（例えば、 $Zr(CH_3COO)_4$ 、 $ZrO(CH_3COO)_2$ 等）、アセチルアセトネート（ $(CH_3COCHCOCH_3)_4Zr$ ）、アルコキシド（例えば、 $Zr[O(CH_2)_nCH_3]_4$ 、 $Zr(OCH_2CH_2CH_3)_4$ 等）、酸化物（例えば、 $ZrO_2 \cdot nH_2O$ （ n は0.5~2.0の正数を示す）等）またはこれらの複合塩等が挙げられる。なかでも、入手が容易であることから、 $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ （オキシ塩化ジルコニウム八水和物）、 $ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ （オキシ硝酸ジルコニウム二水和物）、 $Zr(SO_4)_3 \cdot 4H_2O$ （硫酸ジルコニウム四水和物）、 $ZrO(CH_3COO)_2$ （オキシ酢酸ジルコニウム）が好ましい。

【0046】上記ジルコニウム化合物の水溶液におけるジルコニウムの濃度は、特に限定されず、所望される含水酸化ジルコニウムの含有率に応じて適宜設定すればよいが、通常0.1~4mol/lであり、好ましくは1~3mol/lである。

【0047】上記ジルコニウム化合物の水溶液のpHは、7以下が望ましい。アルカリ性であると、水溶液に含水酸化ジルコニウムが生成してしまうため、当該水溶液を使用して複合成形体を製造した場合、結果として親水性高分子成形体に含有される含水酸化ジルコニウム量が減少するためである。

【0048】上記ジルコニウム化合物の水溶液を親水性高分子成形体に含浸させる際の温度および含浸時間は、特に限定されず、使用するジルコニウム化合物等に応じて適宜設定すればよいが、通常、温度は5~40℃（好ましくは15~30℃）であり、含浸時間は10~120分（好ましくは30~60分）である。なお、水溶液の温度が高すぎた場合、ジルコニウム化合物（例えば、 $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ 、 $ZrCl_4$ 等）が分解されて不溶性の塩が生じる可能性があるので注意を要する。

【0049】また、上記アルカリとしては、特に限定さ

れないが、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、重炭酸ナトリウム、重炭酸カリウム、水酸化カルシウム、アンモニア等の 0.1~5 N (好ましくは 0.5~3 N) の水溶液が挙げられる。なかでも、安価なこと、取り扱いが容易なことから水酸化ナトリウムが好ましい。

【0050】上記アルカリを含浸させる際の温度および含浸時間は、特に限定されず、所望される含水酸化ジルコニウムの性状、生成量等に応じて適宜設定すればよいが、通常、温度は 5~40℃ (好ましくは 15~30℃) であり、含浸時間は 10~120 分 (好ましくは 30~60 分) である。なお、先にジルコニウム化合物の水溶液を含浸させた場合には、温度が高すぎるとジルコニウム化合物 (例えば、 $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ 、 $ZrCl_4$ 等) が分解される可能性があるので注意を要する。

【0051】以下、上記製造方法について例示する。まず、上記親水性高分子成形体にオキシ塩化ジルコニウム八水和物の水溶液を室温で 30 分含浸させた後、濾過によって余分なオキシ塩化ジルコニウム八水和物の水溶液を除去する。次いで、2 N の水酸化ナトリウムの水溶液を室温で 30 分含浸させ、当該親水性高分子成形体に含水酸化ジルコニウムを生成させる。その後、イオン交換水で 30 分洗浄し、余分なアルカリを除去することで含水酸化ジルコニウム複合親水性高分子成形体を得られる。

【0052】以上のようにして得られる本発明の複合成形体は、ホウ素およびフッ素に対する選択性や吸着性能が高く、かつ容易に合成が可能である含水酸化ジルコニウムを、水中に存在するホウ素およびフッ素が内部に侵入し易い親水性高分子成形体に含有させたものである。従来、ホウ素および/またはフッ素の吸着剤よりも効率的に水中のホウ素およびフッ素を吸着することができる。従って、排水等の水中に存在するホウ素およびフッ素の吸着剤として好適に使用することができる。

【0053】上記吸着剤が対象とするホウ素とは、イオン状態のものであり、例えば、 $B(OH)_4^-$ 、 $B_3O_6^{3-}$ 、 $(OH)_4^-$ 、 $B_3O_6^{3-}$ 、 $(OH)_4^-$ 、 $B_3O_6^{3-}$ 、 $(OH)_4^-$ 、 $B_3O_6^{3-}$ 、 $(OH)_4^-$ 等が挙げられる。また、当該吸着剤が対象とするフッ素は、イオン状態のものであり、例えば、 F^- 等が挙げられる。

【0054】上記吸着剤を使用してホウ素含有水溶液中のホウ素を吸着させる場合、含水酸化ジルコニウムは pH が中性域でホウ素吸着容量が最大になることから、対象水溶液の pH は 3~10 であることが好ましく、特に 5~8 であることが好ましい。同様に、フッ素含有水溶液中のフッ素を吸着させる場合、含水酸化ジルコニウムは pH が酸性域でフッ素吸着容量が最大になることから、対象水溶液の pH は 1~7 であることが好ましく、特に 2~5 であることが好ましい。対象水溶液の pH が上記範囲内でない場合、必要に応じて pH を調整するこ

とが好ましい。

【0055】上記吸着剤を使用してホウ素および/またはフッ素含有水溶液中のホウ素および/またはフッ素を吸着処理する場合、当該吸着剤と対象水溶液との接触方法は特に限定されず、当該吸着剤を当該水溶液に添加し接触させて吸着させる方法等 (バッチ式) でも、当該吸着剤をカラム等に充填し当該水溶液を通液する方法 (連続式) のいずれも可能であるが、除去効率や装置の小型化の観点から連続式が好ましい。

【0056】カラムを使用して連続式で処理する場合、通液速度は使用する当該吸着剤の吸着容量、圧力損失の程度によって適宜設定することができる。

【0057】また、ホウ素および/またはフッ素を吸着した吸着剤は、例えば、pH 12 以上のアルカリ水溶液 (例えば、水酸化ナトリウム水溶液、水酸化カリウム水溶液等) を接触させることで容易に再生することができる。

【0058】

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、これらは単なる例示であって何ら本発明の範囲を限定するものではない。なお、以下の実施例における各測定値の測定方法を以下に示す。

【0059】(含水酸化ジルコニウム含有率) 各サンプルをろ過し投入し、電気炉中で 800℃、2 時間加熱して灰化した。その残渣中のジルコニウムの重量を測定し、その含有率を算出した。当該値を含水酸化ジルコニウムの含有率 (ジルコニウム換算値) とした。

【0060】(液中のホウ素濃度) 液中のホウ素濃度は、工業排水試験方法 JIS K 0102 (アゾメチン H 吸光光度法) により測定した。

【0061】(液中のフッ素濃度) 液中のフッ素濃度は、工業排水試験方法 JIS K 0102 (ランタン-アリザリンコンプレキソン吸光光度法) により測定した。

【0062】実施例 1

親水性高分子成形体として、セロハン製造用ビスコース (レンゴー社製、セルロース分 9.5 重量%) から特開平 10-182842 号公報に記載の方法で製造したセルロース球状粒子 (平均粒径 600 μm) を用いた。このセルロース球状粒子を、30 重量% のオキシ塩化ジルコニウム水溶液に 25℃ で 30 分浸漬し、次いで余分なジルコニウム水溶液を除去した後、2 N の水酸化ナトリウム水溶液に 25℃ で 30 分浸漬して、含水酸化ジルコニウム含有セルロース球状粒子 (湿潤状態: 含水率 79 重量%) を得た。得られた含水酸化ジルコニウム含有セルロース球状粒子の含水酸化ジルコニウム含有率は 15.1 重量% (ジルコニウム換算値) であった。

【0063】実施例 2

オキシ塩化ジルコニウムの飽和水溶液を用いた以外は、実施例 1 と同様の方法で含水酸化ジルコニウム含有セル

ローズ球状粒子（湿潤状態：含水率75重量％）を得た。得られた含水酸化ジルコニウム含有セルローズ球状粒子の含水酸化ジルコニウム含有率は36.5重量％（ジルコニウム換算値）であった。

【0064】実施例3

親水性高分子成形体としてセルローズ繊維（東洋濾紙社製；定性濾紙No. 1）を用いた以外は、実施例1と同様の方法で含水酸化ジルコニウム含有セルローズ繊維（湿潤状態：含水率52重量％）を得た。得られた含水酸化ジルコニウム含有セルローズ繊維の含水酸化ジルコニウム含有率は21.5重量％（ジルコニウム換算値）であった。

【0065】実施例4

親水性高分子成形体としてポリビニルアルコール（PVA）粉末（ナカライ社製；試薬）を担体として用いた以外は、実施例1と同様の方法で含水酸化ジルコニウム含有PVA（湿潤状態：含水率60重量％）を得た。得られた含水酸化ジルコニウム含有PVAの含水酸化ジルコニウム含有率は4.6重量％（ジルコニウム換算値）であった。

【0066】比較例1

スチレン-ジビニルベンゼン母体の強酸性陽イオン交換樹脂（三菱化学社製；ダイヤイオンSK1B）にオキシ塩化ジルコニウムの飽和水溶液に25℃で30分浸漬し、次いで余分なジルコニウム水溶液を除去した後、2Nの水酸化ナトリウム水溶液に25℃で30分浸漬して、含*

* 水酸化ジルコニウム含有樹脂（湿潤状態：含水率42重量％）を得た。得られた含水酸化ジルコニウム含有樹脂の含水酸化ジルコニウム含有率は23.8重量％（ジルコニウム換算値）であった。

【0067】比較例2

酸化ジルコニウム（キシダ化学社製；試薬）をセロハン製造用ビスコース（レンゴー社製、セルローズ分9.5重量％）に混合し、該混合液から特開平10-182842号公報に記載の方法で酸化ジルコニウム含有セルローズ球状粒子（湿潤状態：含水率76重量％）を得た。得られた酸化ジルコニウム含有セルローズ球状粒子の酸化ジルコニウム含有率は30.0重量％（ジルコニウム換算値）であった。

【0068】比較例3

実施例1の含水酸化ジルコニウムを含有する前のセルローズ球状粒子（湿潤状態：含水率85重量％）。

【0069】実験例1 ホウ素吸着試験

実施例1～4および比較例1～3で得られた各成形体によるホウ素の吸着試験を行った。すなわち、ホウ酸水溶液（ホウ素として29.9ppm；pH7.0）に対して5％（w/v）の各成形体（湿潤状態）を添加し、振盪機で攪拌した。振盪開始60分後に該水溶液を濾過して各成形体を濾別し、濾液のホウ素濃度を測定した。その結果を表1に示す。

【0070】

【表1】

サンプル	ホウ素濾液濃度（除去率）	
	試験開始時	60分後
実施例1	29.9 ppm（－）	17.4 ppm（41.6%）
実施例2	29.9 ppm（－）	6.8 ppm（77.3%）
実施例3	29.9 ppm（－）	7.5 ppm（74.9%）
実施例4	29.9 ppm（－）	12.4 ppm（58.6%）
比較例1	29.9 ppm（－）	28.0 ppm（6.2%）
比較例2	29.9 ppm（－）	29.8 ppm（0.3%）
比較例3	29.9 ppm（－）	27.6 ppm（7.9%）

【0071】表1から、含水酸化ジルコニウムと親水性高分子成形体を複合させた含水酸化ジルコニウム複合親水性高分子成形体である実施例1～4によるホウ素除去率は、疎水性高分子成形体の比較例1、酸化ジルコニウムを担持した場合の比較例2、親水性高分子成形体のみの比較例3に比べ、明らかに高いことがわかった。

【0072】実験例2 フッ素吸着試験

実施例1～4および比較例1～3で得られた各成形体に

よるフッ素の吸着試験を行った。すなわち、フッ化ナトリウム水溶液（フッ素として12.0ppm；pH4.0）に対して2％（w/v）の各成形体（湿潤状態）を添加し、振盪機で攪拌した。振盪開始60分後に該水溶液を濾過して各成形体を濾別し、濾液のフッ素濃度を測定した。その結果を表2に示す。

【0073】

【表2】

サンプル	フッ素濾液濃度 (除去率)	
	試験開始時	60分後
実施例 1	12.0 ppm (—)	<0.1 ppm (>99.1%)
実施例 2	12.0 ppm (—)	<0.1 ppm (>99.1%)
実施例 3	12.0 ppm (—)	1.1 ppm (90.8%)
実施例 4	12.0 ppm (—)	1.3 ppm (89.5%)
比較例 1	12.0 ppm (—)	6.6 ppm (45.1%)
比較例 2	12.0 ppm (—)	12.0 ppm (0.0%)
比較例 3	12.0 ppm (—)	11.5 ppm (4.2%)

【0074】表2から、実施例1～4で得られた各含水酸化ジルコニウム複合親水性高分子成形体によるフッ素の除去率は、ホウ素に対する結果と同様に、比較例1～3の各成形体よりも明らかに高いことがわかった。

【0075】

* 【発明の効果】本発明の複合成形体は、水中のホウ素およびフッ素に対する吸着容量が大きく、効率的にホウ素およびフッ素を吸着することができるので、水中のホウ素およびフッ素の吸着剤として好適に使用することができる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード (参考)
C 01 G 25/00		C 01 G 25/00	4 G 0 6 6
C 02 F 1/28		C 02 F 1/28	A 4 J 0 0 2
			L
C 08 J 3/00		C 08 J 3/00	
7/02		7/02	
9/18	C E P	9/18	C E P
C 08 K 3/22		C 08 K 3/22	

(72) 発明者 坂田 進
福井県坂井郡金津町自由ヶ丘1丁目8番10号 レンゴー株式会社福井研究所内

(72) 発明者 森本 恭生
福井県坂井郡金津町自由ヶ丘1丁目8番10号 レンゴー株式会社福井研究所内

(72) 発明者 斎藤 秀直
福井県坂井郡金津町自由ヶ丘1丁目8番10号 レンゴー株式会社福井研究所内

(72) 発明者 井上 洋
東京都江東区新砂1丁目2番8号 オルガノ株式会社内

(72) 発明者 七海 匠
東京都江東区新砂1丁目2番8号 オルガノ株式会社内

F ターム (参考) 4D024 AA05 AB11 AB14 BA01 BB01
BB05 BB07 BB08 DB03
4F070 AA02 AA13 AA25 AA26 AA28
AA36 AA62 AB09 AB13 AB14
AC13 AC14 AE30 BA10 BB05
DA24 DA26 DB05 DC03 DC07
DC15
4F073 AA24 AA32 BA03 EA01 EA54
EA55 EA63
4F074 AA02 BA03 CA32 CB43 CC22X
CC45 DA02 DA43 DA59
4G048 AA08 AB02 AC08 AD03 AE06
4G066 AA13D AA23B AA38A AC02B
AC02C AC12B AC12C AE05B
AE05C BA09 BA20 BA22
CA21 CA32 DA07 FA12 FA25
4J002 AB021 AB051 AD001 BB061
BE021 BE061 BG121 DA017
DE077 DE096 DE117 DE137
DE147 DJ007 DJ017 DJ037
FA081 FA091 FD206 FD207
GD02